

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

Aug

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09185155 A**(43) Date of publication of application: **15.07.97**

(51) Int. Cl.

**G03C 7/392**  
**G03C 7/00**

(21) Application number: **08000680**(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**(22) Date of filing: **08.01.96**

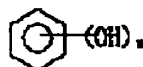
(72) Inventor: **MATSUDA NAOTO**  
**SAITO NAOKI**

(54) **SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC  
SENSITIVE MATERIAL**

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

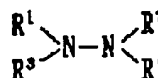
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance grainedness and to prevent color mixing among plural photosensitive emulsion layers and to enhance color reproduction performance by forming a photosensitive unit of specified number of the photosensitive emulsion layers and providing specified compounds containing layers.



I

SOLUTION: At least one of the photosensitive units comprises  $\geq 3$  photosensitive emulsion layers different from each other in sensitivity and at least one of the emulsion layers contains the compound having, as partial molecular structures, a radical obtained by removing an H atom from the compound represented by formula I and the radical of the compound represented by formula II, and in formulae I and II, (n) is 2, 3, or 4; each of  $R^1$  and  $R^2$  is, independently, an alkyl, aryl, heterocyclic, formyl, acyl, phosphoryl, or sulfinyl group; and each of  $R^3$  and  $R^4$  is, independently, an H atom or an alkyl or aryl or heterocyclic group.



II

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-185155

(43) 公開日 平成9年(1997)7月15日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所	
G 0 3 C 7/392			G 0 3 C 7/392	A	
7/00	5 1 0		7/00	5 1 0	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願平8-680

(22) 出願日 平成8年(1996)1月8日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 松田 直人

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 斎藤 直樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

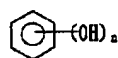
(57) 【要約】

【課題】粒状性に優れ、かつ層間の混色を防止して色再現性に優れたハロゲン化銀カラー感光材料を提供する。

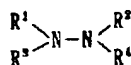
【解決手段】少なくとも一つの感光性ユニットが感度の異なる3層以上の感光性乳剤層からなり、かつ下記一般式(1)で表される化合物の炭素原子上から水素原子を除いた残基と、下記一般式(2)で表される化合物から水素原子を除いた残基の両者を部分構造として分子内に有する化合物を含む層を少なくとも1層有していることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化1】

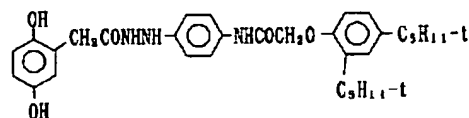
一般式(1)



一般式(2)



(例)

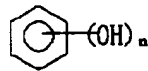


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上にイエローカブラーを含む青感性ユニット、マゼンタカブラーを含む緑感性ユニット、シアンカブラーを含む赤感性ユニットを有しているハロゲン化銀カラー写真感光材料において、少なくとも一つの感光性ユニットが感度の異なる3層以上の感光性乳剤層からなり、かつ下記一般式(1)で表される化合物の炭素原子上から水素原子を除いた残基と、下記一般式(2)で表される化合物から水素原子を除いた残基の両者を部分構造として分子内に有する化合物を含む層を少なくとも1層有していることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

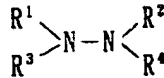
一般式(1)

【化1】



一般式(2)

【化2】



一般式(1)において、nは2～4の整数を表し、複数個の-OHは同じであっても異なっても良い。一般式(2)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ホルミル基、アシル基、ホスホリル基、スルホニル基、スルフィニル基を表し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。

【請求項2】 支持体に近い方から赤感性ユニット、緑感性ユニット、青感性ユニットの順に感光性ユニットが配置されており、赤感性ユニットと緑感性ユニットの間、または緑感性ユニットと青感性ユニットの間の少なくとも一方に2層以上の非発色層を有していることを特徴とする請求項1のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。詳しくは色再現性、粒状性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ハロゲン化銀カラー写真感光材料においてカラー画像の粒状性は商品価値を左右する重要な性能であり、特に撮影用感光材料において重要である。粒状性を改良するために複数の感光性層を積層したユニット構成をとり、低濃度部(例えば濃度1.0以下)をあずかる発色層をカブラー1モルあたりのハロゲン化銀乳剤量が多い構成とすることは撮影用ハロゲン化銀カラー写真感光材料の分野ではしばしば行われる方法である。更

に各感光性ユニットを3層以上の構成とすることも採用されている。3層以上の積層構成で最も低濃度側に関与する層では特に銀/カブラー比(該層のハロゲン化銀乳剤の銀のモル数を該層の画像形成カブラーのモル数で割った値)を大きく(例えば30以上)して設計することで良好な結果を得ることが出来るが、銀/カブラー比を増大してゆくとその層で発生したカラー現象葉酸化体を消費仕切れなくなるため、余剰となったカラー現象葉酸化体は他の感色性の異なる感光性層に拡散し混色を増加させやすいという問題を生じる。混色とは例えば緑感性層で発生したカラー現象葉酸化体が赤感性層に拡散してシアンカブラーを発色させるような現象を言い、カラー写真感光材料の色再現性を悪化させる要因の一つとなっている。従って粒状性改良のために銀/カブラー比は大きく設計したいが混色が増大して色再現性を悪化させるという障害があり感光性層を3層以上の積層構成とした感光材料設計上の足枷となっていた。

【0003】層間の混色を減じるには感色性の異なる層間に中間層を設け、さらに混色防止剤を添加する方法が一般的に行われている。混色防止剤としてはまず還元剤が挙げられ、ハロゲン化銀写真感光材料の分野ではハイドロキノン類、ヒドラジン類、スルホンアミドフェノール類などが使用されており、ハイドロキノン類は例えば米国特許4,732,845号、ヒドラジン類は例えば米国特許4,923,787号、同5,230,992号、特開平1-147455号、スルホンアミドフェノール類は例えば特開昭59-5247号に開示されている。しかしながら、これらの化合物の混色防止能は十分満足できるものではなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は粒状性に優れ、かつ層間の混色を防止して色再現性に優れたハロゲン化銀カラー感光材料を提供することである。

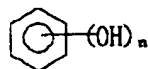
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らが検討した結果、以下の構成とすることにより目的が達成されることが判明した。支持体上にイエローカブラーを含む青感性ユニット、マゼンタカブラーを含む緑感性ユニット、シアンカブラーを含む赤感性ユニットを有しているハロゲン化銀カラー写真感光材料において、少なくとも一つの感光性ユニットが感度の異なる3層以上の感光性乳剤層からなり、かつ下記一般式(1)で表される化合物の炭素原子上から水素原子を除いた残基と、下記一般式(2)で表される化合物から水素原子を除いた残基の両者を部分構造として分子内に有する化合物を含む層を少なくとも1層有していることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式(1)

【0006】

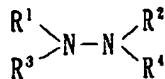
【化3】



【0007】一般式(2)

【0008】

【化4】



【0009】一般式(1)において、 $n$ は2~4の整数を表し、複数個の-OHは同じであっても異なっても良い。一般式(2)において、 $R^1$ 、 $R^2$ はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ホルミル基、アシル基、ホスホリル基、スルホニル基、スルフィニル基を表し、 $R^3$ 、 $R^4$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。

【0010】

【発明の実施の形態】以下本発明について詳細に説明する。まず、本発明の化合物について説明する。一般式(1)において $n$ は2、3が好ましく、特に2が好ましい。このとき二つのヒドロキシル基が互いにパラ位に位置している場合が特に好ましい。

【0011】一般式(2)において $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ で表されるアルキル基として好ましいものは炭素数1~30の直鎖または分岐、鎖状または環状のアルキル基であり、中でも特に好ましいものは炭素数1~22の直鎖のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシルが挙げられる。

【0012】一般式(2)において $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ で表されるアリール基として好ましいものは、炭素数6~20のアリール基であり、更に炭素数6~10のものが好ましく、例えばフェニル、ナフチル、アントラセニル等が挙げられるが、中でも特に好ましいものはフェニルである。

【0013】一般式(2)において $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ で表されるヘテロ環基として好ましいものは5~7員環のヘテロ環であり、ヘテロ原子としては窒素、酸素及び硫黄原子が好ましく、炭素数は1~10が好ましく、特に好ましいものは含窒素5員または6員のヘテロ環であり、例えば2-イミダゾリル、1,3-オキサゾール-2-イル、1,3-チアゾール-2-イル、5-テトラゾリル、3-インドリル、1,3,4-チアジアゾール-2-イル、1,3-ベンゾオキサゾール-2-イル、1,3-ベンゾチアゾール-2-イル、1,3-ベンゾイミダゾール-2-イル、1,2,4-トリアゾール-5-イル、3-ピラゾリル、2-ピリジリル、3-ピリジリル、4-ピリジリル、2-ピリミジリル、3-ピリミジリルが挙げられる。またこれらは縮合環を有していてもよく、縮合環として好ましいものはベンゼン環であ

る。

【0014】一般式(2)において $R^1$ 、 $R^2$ で表されるアシル基の炭素数は1~22が好ましく、更に好ましくは1~18であり、例えばアセチル、ピバロイル、シクロヘキシルカルボニル、バルミトイル、ミリストイル、ベンゾイル、フェナシル、2-テノイル、2-フロイルが挙げられる。

【0015】一般式(2)において $R^1$ 、 $R^2$ で表されるホスホリル基は $R^5$ 、 $R^6$ 、P(O)-であり、このとき $R^5$ 、 $R^6$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基を表す。 $R^5$ 、 $R^6$ で表されるアルキル基、アリール基は一般式(2)の $R^1$ ~ $R^4$ がアルキル基、アリール基を表す場合それらと同義である。 $R^5$ 、 $R^6$ で表されるアコキシ基は炭素数1~22が好ましく、更に好ましくは1~18であり、例えばメトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、 $n$ -オクチルオキシ、 $n$ -ドデシルオキシ、シクロヘキシルオキシなどが挙げられる。 $R^5$ 、 $R^6$ で表されるアリールオキシ基は炭素数6~20のアリールオキシ基であり、更に炭素数6~10のものが好ましく、例えばフェノキシ、1-ナフトキシ、1-アントラセノキシが挙げられるが、特にフェノキシが好ましい。 $R^5$ 、 $R^6$ は互いに結合して環を形成していても良く、環を形成している場合5から7員の環であることが好ましい。

【0016】一般式(2)において $R^1$ 、 $R^2$ で表されるスルホニル基の炭素数は1~22が好ましく、更に好ましくは1~18であり、例えばメタンスルホニル、 $n$ -ブタンスルホニル、ドデシルスルホニル、ヘキサデシルスルホニル、ベンゼンスルホニル、ドデシルベンゼンスルホニルが挙げられる。

【0017】一般式(2)において $R^1$ 、 $R^2$ で表されるスルフィニル基の炭素数は1~22が好ましく、更に好ましくは1~18であり、例えばメタンスルフィニル、 $n$ -ブタンスルフィニル、ドデシルスルフィニル、ヘキサデシルスルフィニル、ベンゼンスルフィニル、ドデシルベンゼンスルフィニルが挙げられる。

【0018】一般式(2)において $R^1$ 、 $R^2$ としてはアシル基、ホスホリル基、スルホニル基が好ましく、より好ましくはアシル基、ホスホリル基であり、特に $R^1$ 、 $R^2$ の何れか一方だけがアシル基、ホスホリル基であり、かつ他方がアリール基である場合が好ましく、この時のアリール基はフェニルが好ましい。一般式(2)において $R^3$ 、 $R^4$ としては水素原子、アルキル基が好ましく、特に水素原子が好ましい。

【0019】本発明の化合物は任意の位置に置換基を有していてもよく、好ましい置換基としてはハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、アルキル基(炭素数1~22)、アリール基(炭素数6~10)、ヘテロ環基(炭素数1~10)、アシル基(炭素数1~18)、アルコキシ基

(炭素数1~22)、アシルオキシ基(炭素数1~18)、アルコシカルボニル基(炭素数2~23)、カルバモイル基(炭素数2~23)、スルファモイル基(炭素数1~22)、アシルアミノ基(炭素数1~22)、スルホンアミド基(炭素数1~22)、シアノ基が挙げられる。

【0020】本発明の化合物は高沸点有機溶剤に溶解して分散塗布する方法、いわゆるオイルプロテクト方式によって感光材料中に導入するのが好ましい。従って高沸点有機溶剤に溶解し易くし、且つ感光材料中に安定保持する目的で、一般にバラスト基とよばれる比較的大きな親油性基を有していることが好ましい。従ってこのバラスト基にはある程度の大きさの直鎖または分岐のアルキル基が含まれていることが好ましく、これらアルキル基の炭素原子の総数は8~32が好ましく、更に好ましくは12~22であり、特に好ましくは12~18である。バラスト基の置換位置は本発明の化合物上のいずれでもよいが、特に一般式(1)から誘導される部分構造のベンゼン環上または一般式(2)から誘導される部分構造のR<sup>1</sup>上またはR<sup>2</sup>上が好ましい。

【0021】一般式(1)と一般式(2)の化合物を部分構造として含む本発明の化合物としては、好ましくは一般式(1)のフェニル基上に少なくとも1つのアルキレン基を有しており、該アルキレン基を介して一般式(2)の化合物と結合していることが好ましく、アルキレン基以外の2価の基を介して結合していることも好ましい。連結基として好ましい2価の基は、カルボニル基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、スルホニル \*

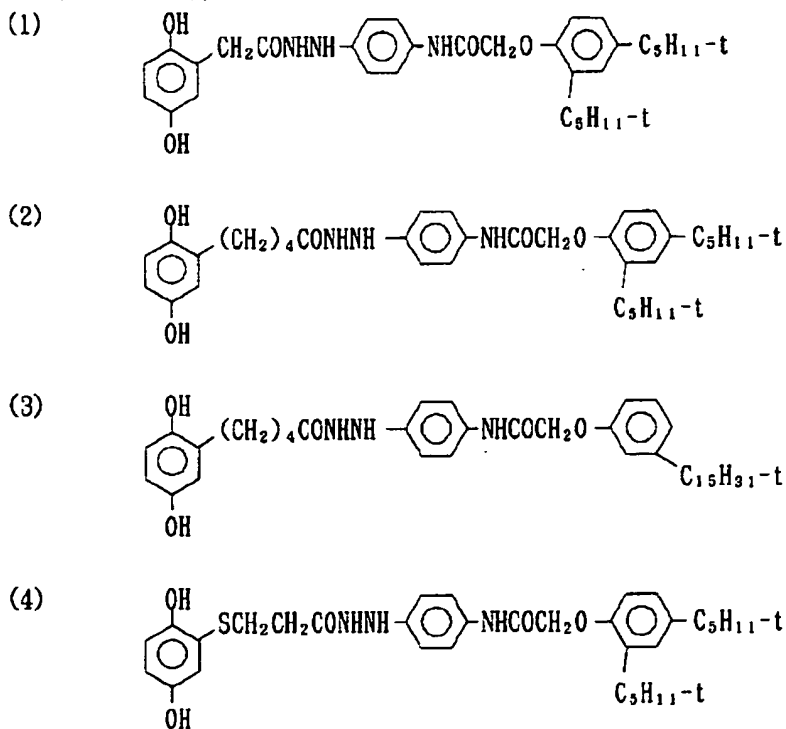
\*基、ホスホリル基、アリーレン基、酸素原子、アミノ基、硫黄原子、アルキレン基である。本発明には、一般式(1)に炭素数1~10のアルキレン基が置換しており、該アルキレン基とカルボニル基またはホスホリル基がR<sup>1</sup>またはR<sup>2</sup>として一般式(2)の窒素原子と結合しており、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>の両方が水素原子であり、R<sup>1</sup>またはR<sup>2</sup>の残りがフェニル基であるものが好ましい。更に、一般式(1)のフェニル基上に連結基であるアルキレン基以外に少なくとも一つのアルキル基を有しているものや、一般式(2)のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>のいずれかがフェニル基であって少なくとも1つのアルキル基、アルコシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基で置換されていることが特に好ましい。

【0022】一般式(1)で表される化合物から水素原子を除いた残基と、下記一般式(2)で表される化合物から水素原子を除いた残基の両者を部分構造として分子内に有する化合物に含まれる化合物は、特開平4-238347号や、または欧州特許679944A1号において開示されている。また本発明者らも以前混色防止剤として有用であることを見いだしており特開平5-241306号に示しているが、本発明の化合物が感光性層が3層構成以上のユニットである感光材料において色再現性と粒状性の改良に有用であることは未知であった。

【0023】以下、本発明の化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0024】

【化5】

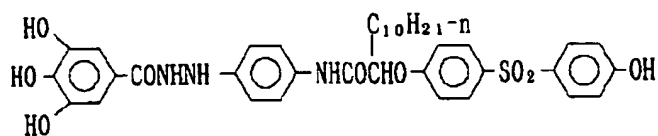


【0025】

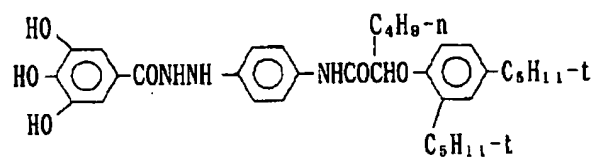
【化6】

(5)

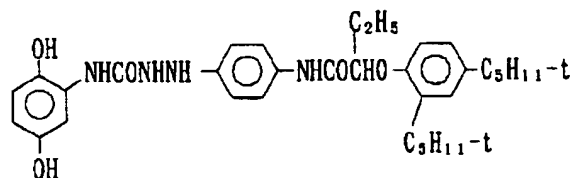
8



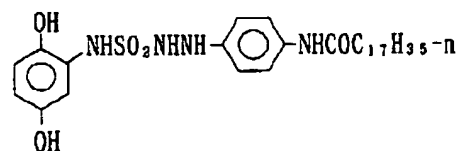
(6)



(7)



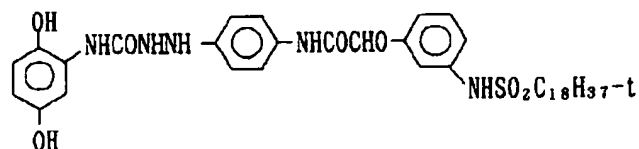
(8)



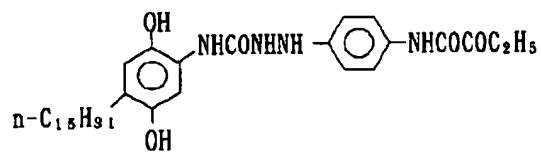
[0026]

\* \* [化7]

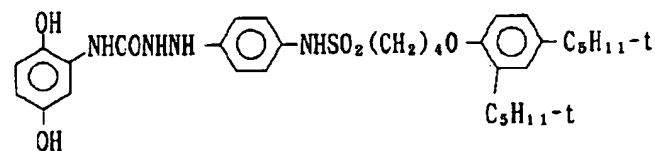
(9)



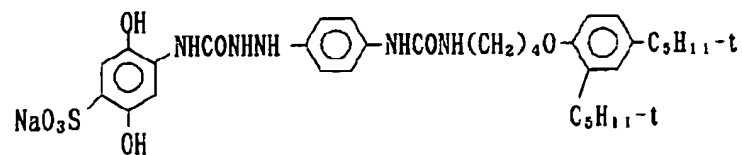
(10)



(11)



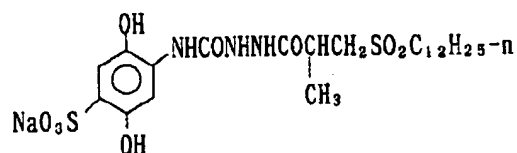
(12)



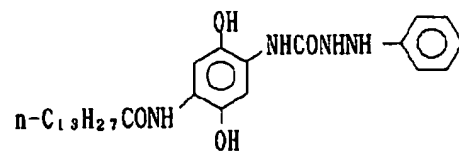
[0027]

[化8]

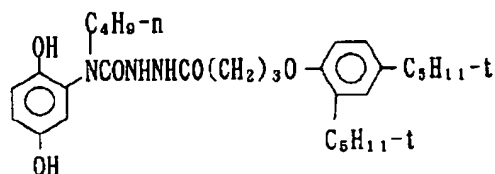
(13)



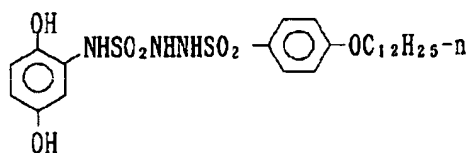
(14)



(15)



(16)



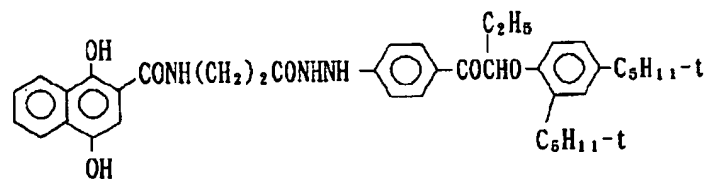
【0028】

\* \* 【化9】

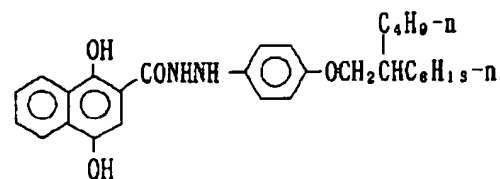
(17)



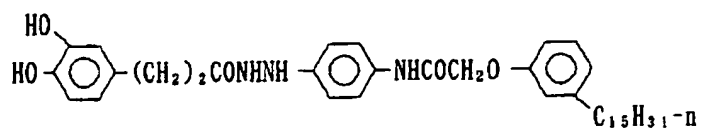
(18)



(19)



(20)

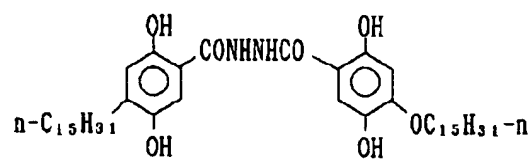


【0029】

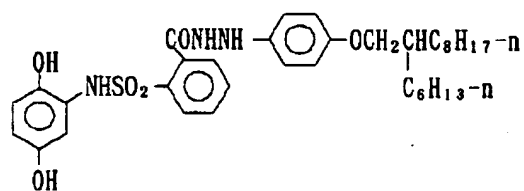
【化10】

11  
(21)

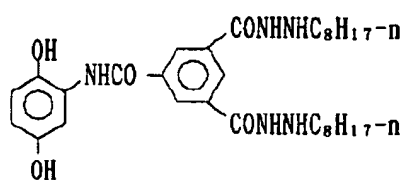
12



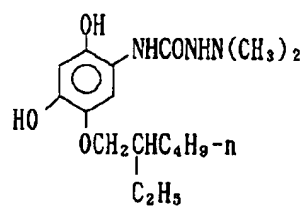
(22)



(23)



(24)



【0030】

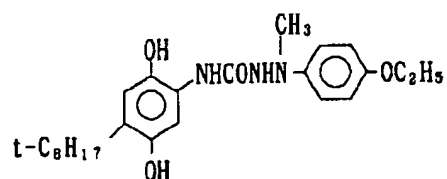
【化11】



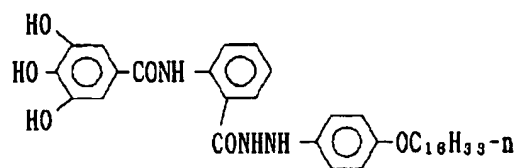
13

14

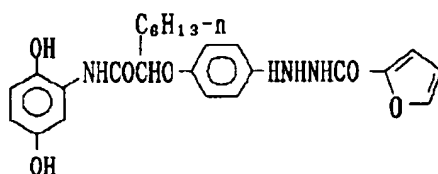
(25)



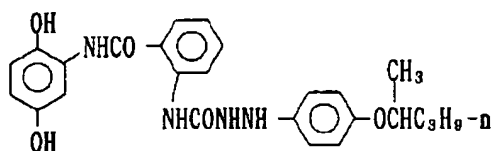
(26)



(27)



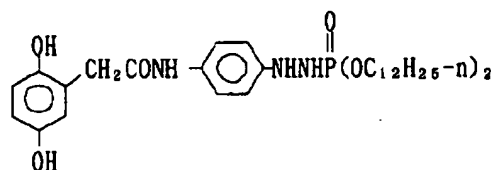
(28)



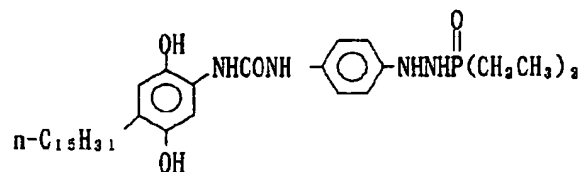
【0031】

\* \* 【化12】

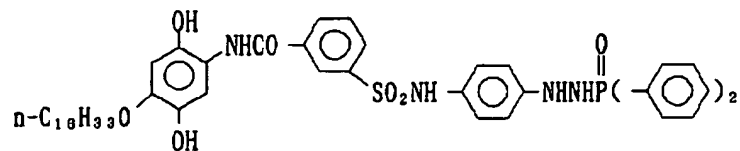
(29)



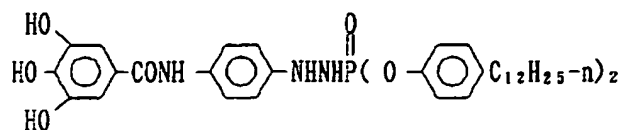
(30)



(31)



(32)



【0032】本発明の化合物は既知の方法によって合成 1306号に記載の方法で合成することが出来る。本発  
 できる。例えば特開平4-238347号、同5-24 50 明の化合物の添加量は1㎡あたり0.02g~5.0g

であり、好ましくは 0.05g~2.0g である。本発明の化合物は感光材料中如何なる層に添加しても良い。混色を防止する目的では、感色性の異なる 2 つの感光性層の間の非発色性中間層に添加するのが好ましいが、カラー現像薬酸化体の発生源となる感光性乳剤層に添加しても良い。また、階調設計の自由度を高める目的などで同じ感色性のユニット中に非発色層を設置して添加してもよい。

【0033】感光性層に隣接する非発色層に混色防止能力の高い化合物を添加すると、カラー現像薬酸化体との反応性が高いために好ましくない現象が起こることがある。例えば、粒状改良の目的で銀/カプラー比を大きく設計した層の、隣接層に本発明の化合物を添加すると必要以上にカラー現像薬酸化体を消費するため粒状性を悪化させたり、逆に銀/カプラー比の小さい層に隣接する層に本発明の化合物を添加すると好ましくない程度の濃度低下を起こす場合がある。これらは感光材料設計の目的に応じて調節すべき課題だが本発明者らが本発明の化合物について検討した結果、2 層以上の中間層を設けることで特に好ましい結果が得られた。

【0034】本発明の好ましい実施形態としては以下のような形態を挙げることが出来る。支持体に近い方から赤感性ユニット、緑感性ユニット、青感性ユニットの順に感光性ユニットが配置されており、赤感性ユニットと緑感性ユニットの間、または緑感性ユニットと青感性ユニットの間の少なくとも一方に 2 層以上の非発色層を有しているハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0035】本発明の感光性ユニットが 3 層構成の感光材料は、支持体に近い側から低感度乳剤層、中感度乳剤層、高感度乳剤層の順で塗布されていることが好ましく、これらの感光性乳剤層の間には、非発色性の中間層またはハロゲン化銀乳剤を含む層が塗布されていても良い。感光性ユニットは青感性、緑感性、赤感性すべてが 3 層構成であることが好ましいが、青感性層は 2 層以下の構成であって緑感性、赤感性層が 3 層構成であることも好ましい。本発明の感光材料では青感性層にはイエローカプラー、緑感性層にはマゼンタカプラー、赤感性層にはシアンカプラーを含むが、色再現性の調節の目的でこのほかの組み合わせのカプラーを混合しても良い。

【0036】3 層構成のユニットのうち、本発明においてハロゲン化銀乳剤の塗布量はユニット全体のハロゲン化銀乳剤塗布重量のうち高感度層には 10%~60%、中感度層には 10%~50%、低感度層には 30%~7%

\* 0% が配分されていることが好ましく、またそれぞれの感光性層中での銀/カプラー比は低感度層が最大となるような構成であることが好ましい。

【0037】本発明では感色性の異なるユニットの間には非発色性の中間層を有することが好ましい。非発色性の中間層には感光性、非感光性、または予めかぶらされたハロゲン化銀乳剤が含有されていても良い。本発明では特に中間層が 2 層以上の構成であることが好ましいが、この場合支持体から遠い側に位置する層にはコロイド銀粒子、または予め表面または粒子内部がかぶらされたハロゲン化銀乳剤が含有されていることが好ましい。また中間層にハロゲン化銀乳剤を含有させる場合には、該中間層または隣接する層中に混色防止剤を添加することが好ましい。

【0038】本発明におけるより好ましい実施形態は以下のようなものが挙げられる。支持体に近い側から赤感性ユニット、緑感性ユニット、青感性ユニットが塗布されており、少なくとも赤感性ユニット緑感性ユニットは 3 層の感光性乳剤層からなっていてそれらは支持体に近い側から低感度、中感度、高感度の順で塗布されている。これら各感光性層中の銀/カプラー比は低感度層で最も大きく高感度層で最も小さい。さらに赤感性ユニットと緑感性ユニットの間、緑感性ユニットと青感性ユニットの間には 2 層ずつの中間層を有しており、前者の緑感性層に隣接する層、後者の青感性層に隣接する層にはコロイド銀粒子または予めかぶらされたハロゲン化銀乳剤が含有されている。また、赤感性ユニットより支持体に近い側にはハレーション防止層、中間層を青感性ユニットより支持体から遠い側には少なくとも 1 層の保護層を有しており保護層のうち少なくとも 1 層にはハロゲン化銀乳剤を含んでいることも好ましい。

【0039】本発明のハロゲン化銀写真乳剤、およびそれを用いたハロゲン化銀写真感光材料に用いることのできる種々の技術や無機・有機の素材については一般にはリサーチ・ディスクロージャー No. 308119 (1989 年) や同 37038 (1995 年) に記載されたものが使用ができる。これに加えて、より具体的には、例えば、本発明のハロゲン化銀写真乳剤が適用できるカラー写真感光材料に用いることができる技術および無機・有機素材については、欧州特許第 436,938A 2 号の下記の箇所及び下記に引用の特許に記載されている。

【0040】

#### 項 目

- 1) ハロゲン化銀乳剤
- 2) イエローカプラー
- 3) マゼンタカプラー

#### 該 当 箇 所

第 147 頁 26 行目~第 148 頁 12 行目  
 第 137 頁 35 行目~第 146 頁 33 行目、第 149 頁 21 行目~23 行目  
 第 149 頁 24 行目~第 28 行目; 欧州特許第 421,453A1 号の第 3 頁 5 行目~第 25 頁 5 行目

17

18

- 4) シアンカブラー 第149頁29行目～33行目；欧州特許第432  
，804A2号の第3頁28行目～第40頁2行目
- 5) ポリマーカブラー 第149頁34行目～38行目；欧州特許第435  
，334A2号の第113頁39行目～第123頁  
37行目
- 6) カラードカブラー 第53頁42行目～第137頁34行目、第149  
頁39行目～45行目
- 7) 機能性カブラー 第7頁1行目～第53頁41行目、第149頁46  
行目～第150頁3行目；欧州特許第435，33  
4A2号の第3頁1行目～第29頁50行目
- 8) 防腐・防黴剤 第150頁25行目～28行目
- 9) ホルマリン 第149頁15行目～17行目  
スカベンジャー
- 10) 併用し得るその他 第153頁38行目～47行目；欧州特許第421  
の添加剤 ，453A1号の第75頁21行目～第84頁56  
行目、第27頁40行目～第37頁40行目
- 11) 分散方法 第150頁4行目～24行目
- 12) 支持体 第150頁32行目～34行目
- 13) 膜厚・膜物性 第150頁35行目～49行目
- 14) 発色現像工程 第150頁50行目～第151頁47行目
- 15) 脱銀工程 第151頁48行目～第152頁53行目
- 16) 自動現像機 第152頁54行目～第153頁2行目
- 17) 水洗・安定工程 第153頁3行目～37行目

【0041】本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、JIS規格7613に記載の方法で測定される昼光イルミナントでのISOスピードが、2000以下の感材に適用される。

【0042】

【実施例】

(実施例-1) 以下、本発明を実施例によって具体的に説明するがこれに限定されるものではない。

試料101の作製

下塗りを施した厚み127 $\mu$ の三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記の組成の各層より成る多層カラー感光材料を作製し、試料101とした。数字は $m^2$ 当りの添加量を表わす。なお添加した化合物の効果は記載した用途に限らない。

【0043】第1層：ハレーション防止層

\*

第3層：中間層

表面及び内部をかぶらせた微粒子沃臭化銀乳剤（平均粒径0.06 $\mu$ m、変動係数18%、AgI含量1モル%）

黄色コロイド銀

ゼラチン

銀量 0.030g

銀量 0.050g

0.30g

【0046】第4層：低感度赤感性乳剤層

乳剤A 銀量 0.30g  
乳剤B 銀量 0.30g  
乳剤C 銀量 0.15g  
ゼラチン 1.60g  
カブラーC-11 0.20g

カブラーC-1 0.20g

カブラーC-2 0.05g

カブラーC-9 0.010g

化合物Cpd-C 5.0mg

化合物Cpd-J 5.0mg

50 高沸点有機溶媒Oil-2 0.20g

\* 黒色コロイド銀 0.15g

ゼラチン 2.00g

紫外線吸収剤U-1 0.10g

紫外線吸収剤U-3 0.040g

紫外線吸収剤U-4 0.10g

高沸点有機溶媒Oil-1 0.10g

30 染料E-1の微結晶固体分散物 0.10g

【0044】第2層：中間層

ゼラチン 0.30g

化合物Cpd-C 5.0mg

化合物Cpd-J 5.0mg

化合物Cpd-K 5.0mg

高沸点有機溶媒Oil-3 0.10g

染料D-4 0.80mg

【0045】

19

20

高沸点有機溶媒Oil-4 0.10g  
 添加物P-1 0.20g  
 【0047】第5層：高感度赤感性乳剤層  
 乳剤D 銀量 0.80g  
 ゼラチン 1.10g

\* カブラーC-1 1 0.10g  
 カブラーC-2 0.10g  
 カブラーC-3 0.50g  
 添加物P-1 0.10g  
 \* 【0048】

## 第6層：中間層

表面及び内部をかぶらせた沃臭化銀乳剤（平均粒径 $0.06\mu\text{m}$ 、  
 変動係数16%、AgI含量 0.3モル%）

銀量 0.020g  
 黄色コロイド銀 銀量 0.010g  
 ゼラチン 1.70g  
 添加物M-1 0.10g  
 化合物Cpd-I 2.6mg  
 染料D-5 0.020g  
 染料D-6 0.010g  
 化合物Cpd-J 5.0mg  
 添加物P-1 0.05g  
 高沸点有機溶媒Oil-3 0.20g

## 【0049】第7層：低感度緑感性乳剤層

乳剤E 銀量 0.10g  
 乳剤F 銀量 0.10g  
 乳剤G 銀量 0.20g  
 乳剤H 銀量 0.10g  
 ゼラチン 1.40g  
 カブラーC-4 0.20g  
 カブラーC-7 0.20g  
 カブラーC-8 0.10g  
 化合物Cpd-B 0.060g  
 化合物Cpd-D 0.040g  
 化合物Cpd-E 0.040g  
 化合物Cpd-F 0.080g  
 化合物Cpd-J 10mg  
 高沸点有機溶媒Oil-1 0.02g  
 高沸点有機溶媒Oil-2 0.30g

## 【0050】第8層：高感度緑感性乳剤層

乳剤I 銀量 0.50g  
 ゼラチン 1.20g  
 カブラーC-4 0.25g  
 カブラーC-7 0.25g  
 カブラーC-8 0.20g  
 化合物Cpd-B 0.080g  
 化合物Cpd-E 0.020g  
 化合物Cpd-F 0.040g  
 化合物Cpd-K 5.0mg  
 高沸点有機溶媒Oil-1 0.020g  
 高沸点有機溶媒Oil-2 0.100g

## 【0051】第9層：イエローフィルター層

黄色コロイド銀 銀量 0.010g  
 ゼラチン 1.70g  
 高沸点有機溶媒Oil-3 0.15g

染料E-2の微結晶固体分散物 0.030g  
 20 染料E-3の微結晶固体分散物 0.020g

## 【0052】第10層：低感度青感性乳剤層

乳剤J 銀量 0.20g  
 乳剤K 銀量 0.20g  
 乳剤L 銀量 0.20g  
 乳剤M 銀量 0.10g  
 ゼラチン 1.60g  
 カブラーC-5 0.50g  
 カブラーC-6 0.15g  
 カブラーC-10 0.70g

30 化合物Cpd-I 0.02g

## 【0053】第11層：高感度青感性乳剤層

乳剤N 銀量 0.30g  
 乳剤O 銀量 0.30g  
 ゼラチン 1.20g  
 カブラーC-5 0.10g  
 カブラーC-6 0.10g  
 カブラーC-10 0.50g  
 高沸点有機溶媒Oil-2 0.15g

## 【0054】

40

50

## 第12層：第1保護層

ゼラチン	0.70 g	
紫外線吸収剤U-1	0.20 g	
紫外線吸収剤U-2	0.050 g	
紫外線吸収剤U-5	0.30 g	
混色防止剤Cpd-A	0.10 g	
ホルマリンスカベンジャー		
Cpd-H	0.40 g	
染料D-1	0.15 g	
染料D-2	0.050 g	10
染料D-3	0.10 g	
高沸点有機溶媒Oil-3	0.10 g	

【0055】

## 第13層：第2保護層

コロイド銀	銀量	0.10mg
微粒子沃臭化銀乳剤（平均粒径 $0.06\mu\text{m}$ 、AgI含量 1モル%）		
	銀量	0.10g
ゼラチン		0.40g

【0056】

## 第14層：第3保護層

ゼラチン	0.40g
ポリメチルメタクリレート（平均粒径 $1.5\mu$ ）	
	0.10g
メチルメタクリレートとアクリル酸の4：6の共重合体	
（平均粒径 $1.5\mu$ ）	0.10g
シリコーンオイルSO-1	0.030 g
界面活性剤W-1	3.0mg
界面活性剤W-2	0.030 g

【0057】また、すべての乳剤層には上記組成物の他に添加剤F-1～F-8を添加した。さらに各層には上記組成物の他にゼラチン硬化剤H-1及び塗布用、乳化用界面活性剤W-3、W-4、W-5、W-6を添加した。更に防腐、防黴剤としてフェノール、1，2-ベン

30 ズイソチアゾリン-3-オン、2-フェノキシエタノール、フェネチルアルコール、p-安息香酸ブチルエステルを添加した。

【0058】

【表1】

表1

試料101に用いた沃臭化銀乳剤は以下のとおりである。

乳剤名	粒子の特徴	球相当 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	変動係数 (%)	AgI含率 (%)
A	単分散14面体粒子	0.28	16	4.0
B	単分散立方体内部潜像型粒子	0.30	10	4.0
C	単分散立方体粒子	0.38	10	5.0
D	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比3.0	0.68	8	2.0
E	単分散立方体粒子	0.20	17	4.0
F	単分散14面体粒子	0.25	16	4.0
G	単分散立方体内部潜像型粒子	0.40	11	4.0
H	単分散立方体粒子	0.50	9	3.5
I	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比5.0	0.80	10	2.0
J	単分散立方体粒子	0.30	18	4.0
K	単分散14面体粒子,	0.45	17	4.0
L	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比5.0	0.55	10	2.0
M	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比8.0	0.70	13	2.0
N	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比6.0	1.00	10	1.5
O	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比9.0	1.20	15	1.5

【0059】

【表2】

表2

乳剤A～Iの分光増感

乳剤名	添加した増感色素	ハロゲン化銀 1 mol 当たりの添加量(g)
A	S-2	0.025
	S-3	0.25
	S-8	0.010
B	S-1	0.010
	S-3	0.25
	S-8	0.010
C	S-1	0.010
	S-2	0.010
	S-3	0.25
D	S-8	0.010
	S-2	0.010
	S-3	0.10
E	S-4	0.50
	S-5	0.10
F	S-4	0.30
	S-5	0.10
G	S-4	0.25
	S-5	0.08
H	S-9	0.05
	S-4	0.20
	S-5	0.060
I	S-9	0.050
	S-4	0.30
	S-5	0.070
	S-9	0.10

【0060】

【表3】

表3

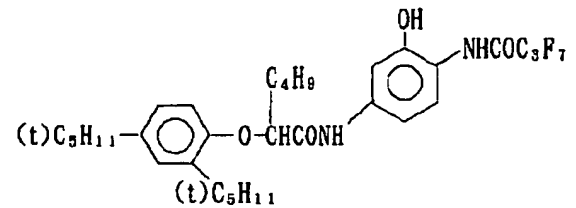
乳剤J～Nの分光増感

乳剤名	添加した増感色素	ハロゲン化銀 1 mol 当たりの添加量(g)
J	S-6	0.050
	S-7	0.20
K	S-6	0.05
	S-7	0.20
L	S-6	0.060
	S-7	0.22
M	S-6	0.050
	S-7	0.17
N	S-6	0.040
	S-7	0.15
O	S-6	0.060
	S-7	0.22

【0061】

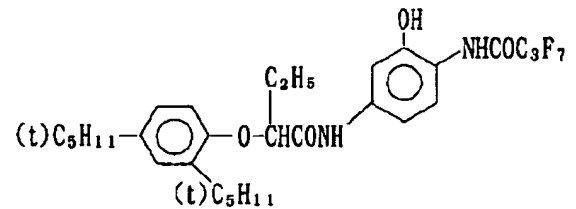
【化13】

C-1



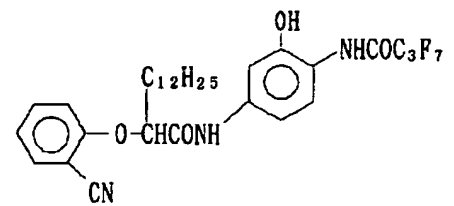
10

C-2



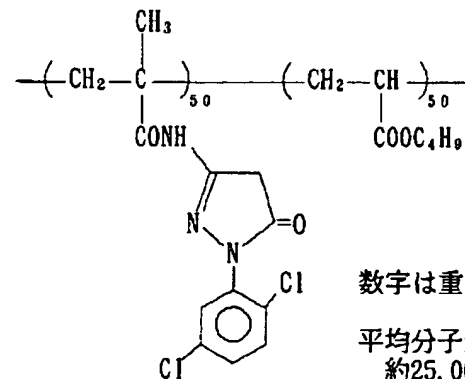
C-3

20



C-4

30



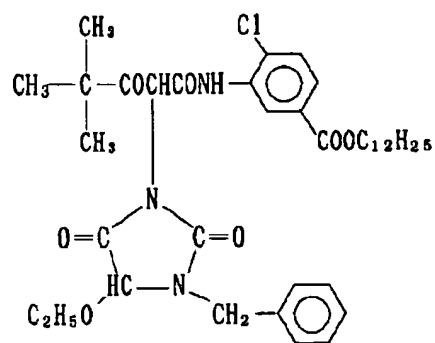
数字は重量%

平均分子量：  
約25,000

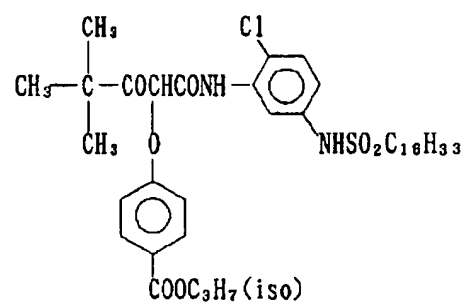
【0062】

40 【化14】

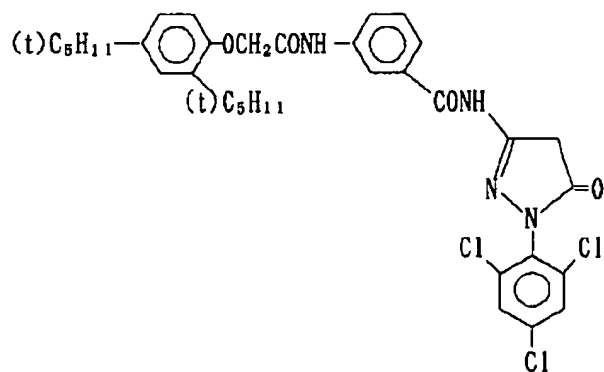
C-5



C-6



C-7

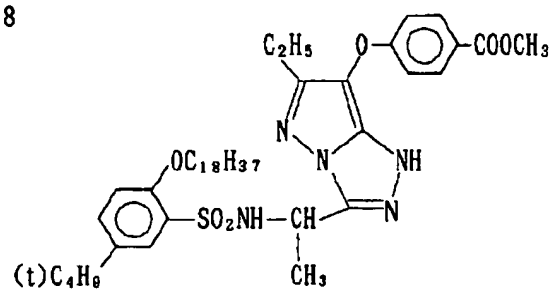


【0063】

【化15】

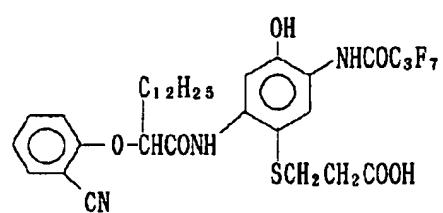


29  
C-8

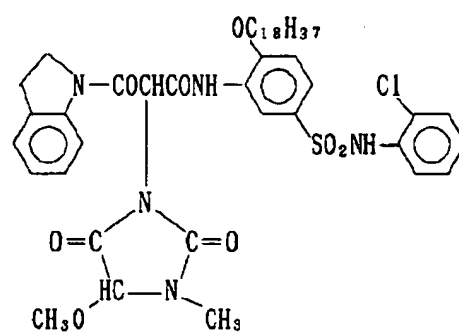


30

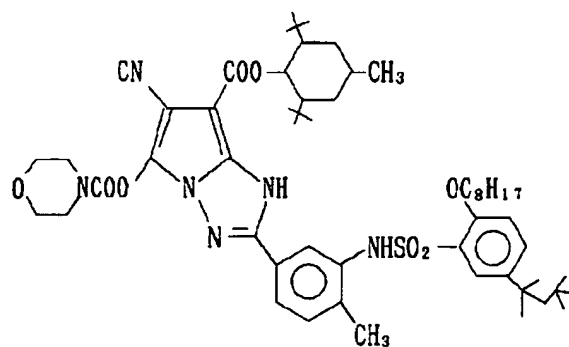
C-9



C-10



C-11

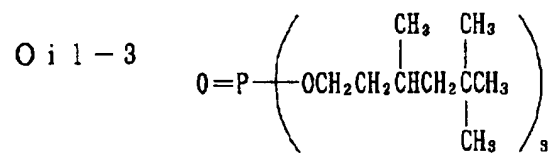


【0064】

【化16】

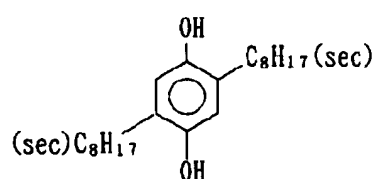
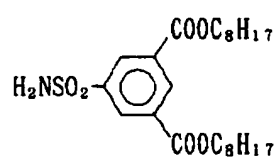
Oil-1 フタル酸ジブチル

Oil-2 リン酸トリクレジル

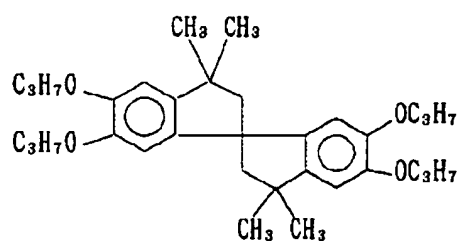


Oil-4

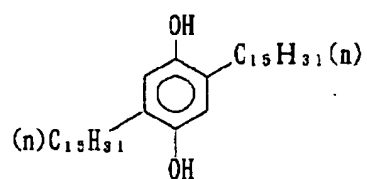
Cpd-A



Cpd-B



Cpd-C



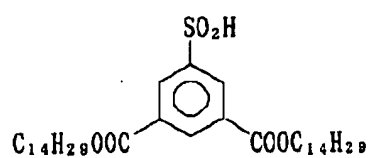
【0065】

【化17】

Cp d - D

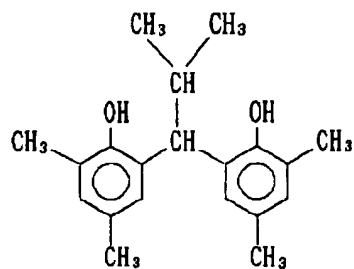
[0066]

[化18]



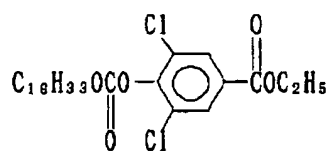
Cp d - E

10



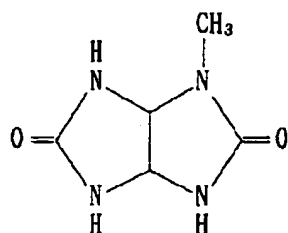
Cp d - F

20

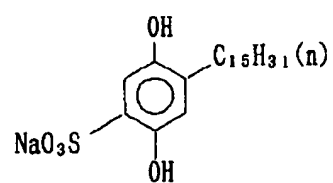


Cp d - H

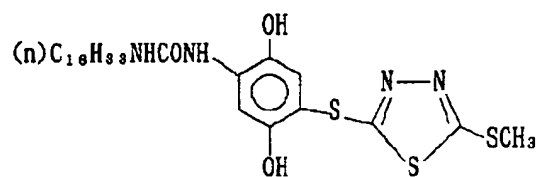
30



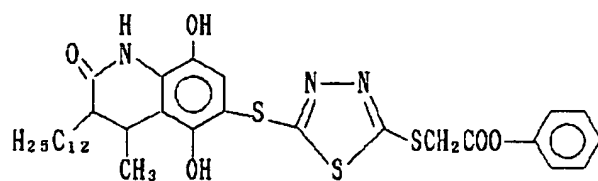
35  
C p d - I



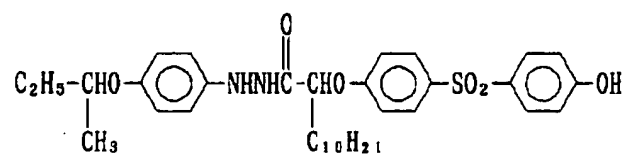
C p d - J



C p d - K



C p d - L



【0067】

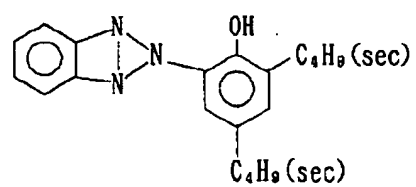
【化19】

37

U-1

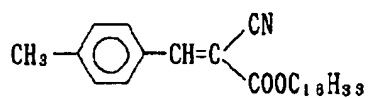
[0068]

[化20]



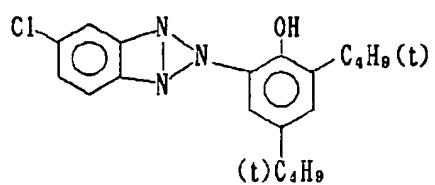
U-2

10



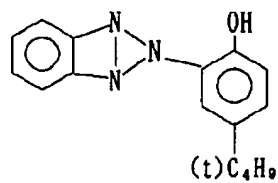
U-3

20

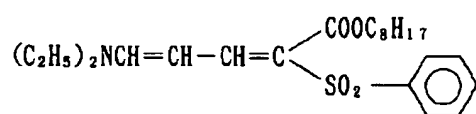


U-4

30

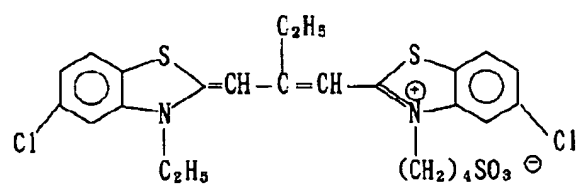


U-5

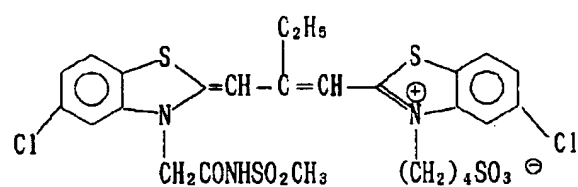


39

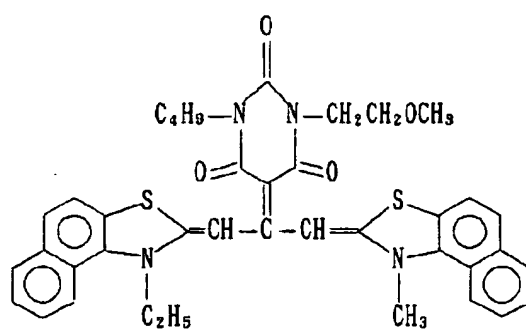
S-1



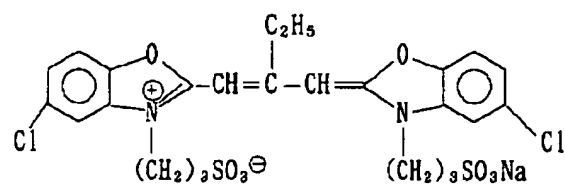
S-2



S-3

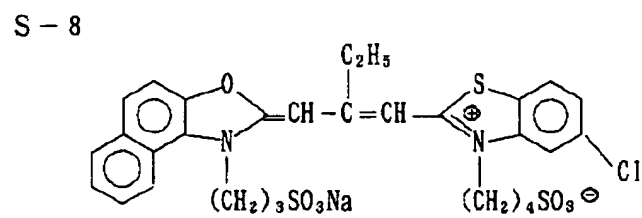
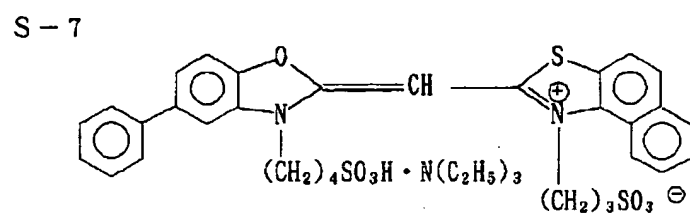
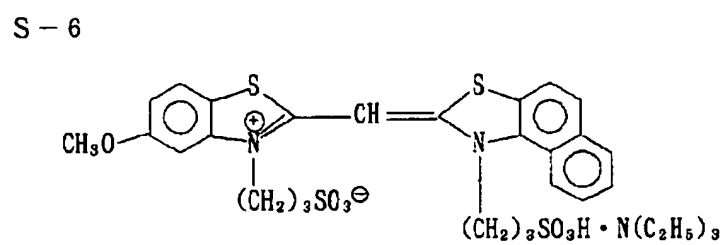
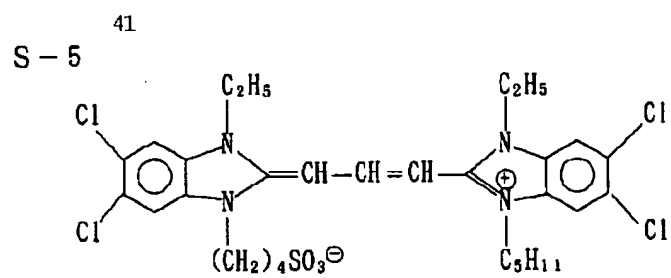


S-4



[0069]

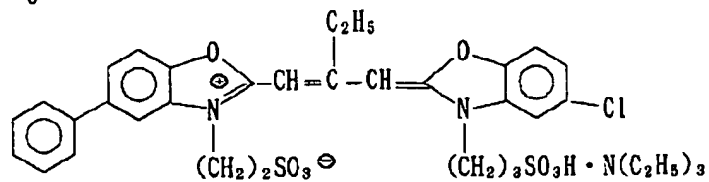
[化21]



【0070】

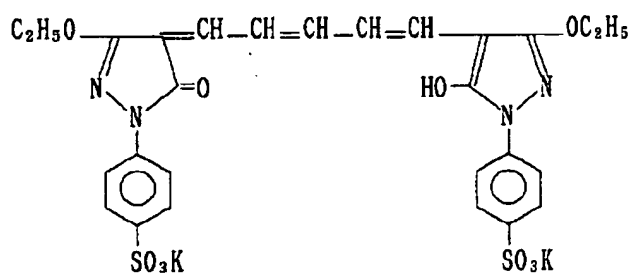
【化22】

43  
S-9

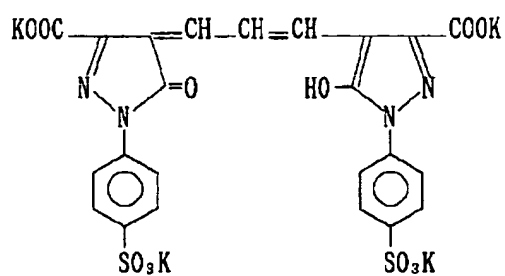


44

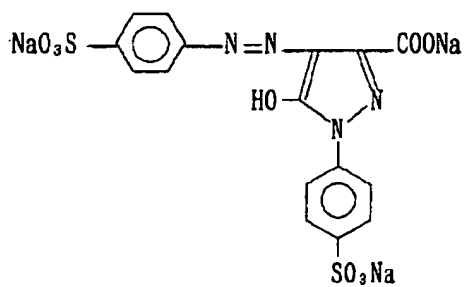
D-1



D-2



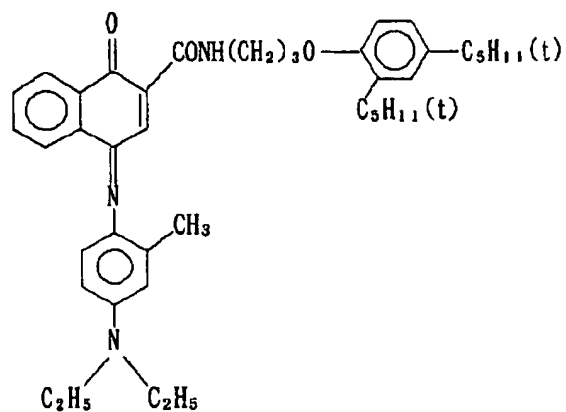
D-3



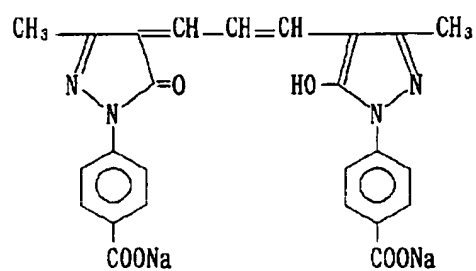
{0071}

{化23}

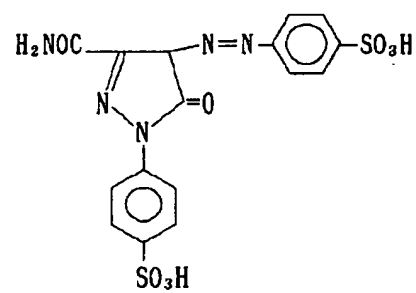


45  
D - 4

D - 5



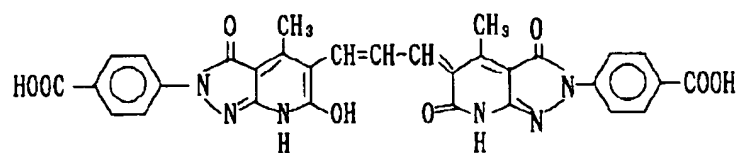
D - 6



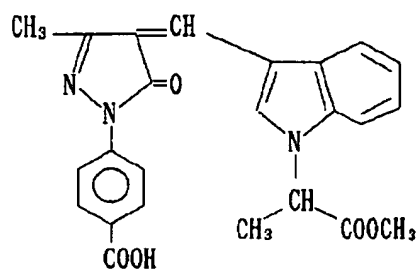
{ 0 0 7 2 }

{ 化 2 4 }

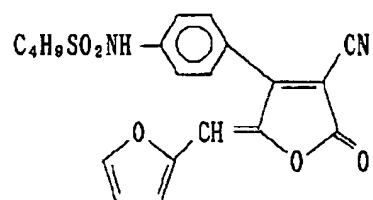
E-1



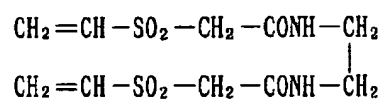
E-2



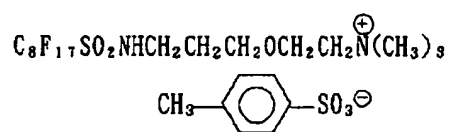
E-3



H-1



W-1

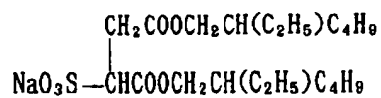
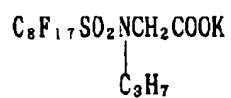


[0073]

[化25]

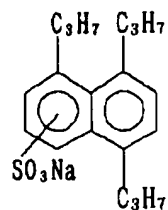
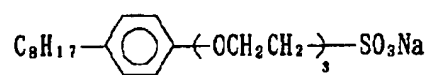
W-2

W-3



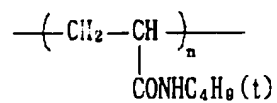
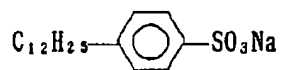
W-4

W-5



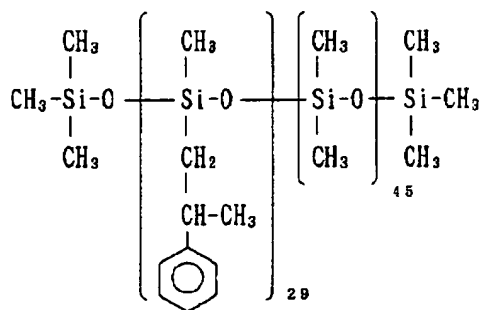
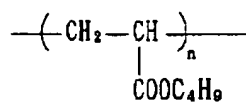
W-6

P-1

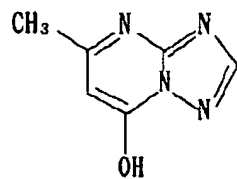


M-1

SO-1

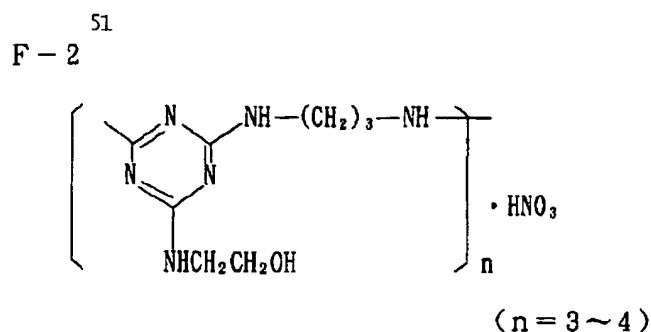


F-1

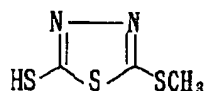


〔0074〕

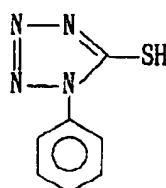
〔化26〕



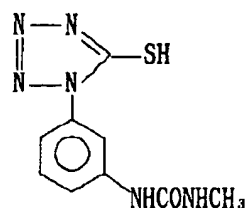
F-3



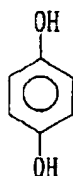
F-4



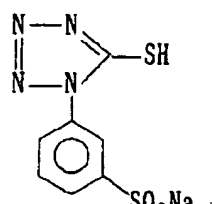
F-5



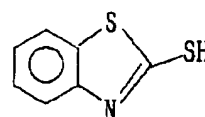
F-6



F-7



F-8



#### 【0075】有機固体分散染料の分散物の調製

染料E-1を以下の方法で分散した。即ち、メタノールを30%含む染料のウェットケーキ1430gに水及びBASF社製Pluronic F88(エチレンオキシド-プロピレンオキシド ブロック共重合体)200gを加えて攪拌し、染料濃度6%のスラリーとした。次に、アイメックス(株)製ウルトラビスコムル(UVM-2)に平均粒径0.5mmのジルコニアビーズを1700ml充填し、スラリーを通して周速約10m/sec、吐出量0.5l/minで8時間粉碎した。ビーズを濾過して除き、水を加えて染料濃度3%に希釈した後、安定化のために90℃で10時間加熱した。得られた染料微粒子の平均粒径は0.60μmであり、粒径の分布の広さ(粒径標準偏差×100/平均粒径)は18%であった。

【0076】同様にして、染料E-2、E-3の固体分散物を得た。平均粒径は0.54μmおよび0.56μmであった。

【0077】(実施例-2) 実施例-1の試料101をもとに感光性ユニットをそれぞれ3層構成とした試料201を作成した。

試料201の構成

第1層：ハレーション防止層(すべて試料101の第1

層と同じである)

第2層：中間層

(すべて試料101の第2層と同じである)

第3層：中間層

(すべて試料101の第3層と同じである)

【0078】第4層：低感度赤感性乳剤層

乳剤A	銀量	0.40g
乳剤B	銀量	0.35g
ゼラチン		0.80g
カブラーC-11		0.10g
カブラーC-1		0.05g
カブラーC-9		0.010g
化合物Cpd-C		5.0mg
化合物Cpd-J		5.0mg
高沸点有機溶媒Oil-2		0.10g
高沸点有機溶媒Oil-4		0.05g
添加物P-1		0.10g

【0079】第5層：中感度赤感性乳剤層

乳剤B	銀量	0.25g
乳剤C	銀量	0.25g
ゼラチン		0.80g
カブラーC-11		0.05g

カブラーC-1	0.10g
カブラーC-2	0.05g
高沸点有機溶媒Oil-2	0.10g
高沸点有機溶媒Oil-1	0.10g
添加物P-1	0.10g
【0080】第6層：高感度赤感性乳剤層	
乳剤D	銀量 0.30g
ゼラチン	1.10g
カブラーC-11	0.20g
カブラーC-2	0.10g
カブラーC-3	0.60g
添加物P-1	0.10g
【0081】第7層：中間層 101の第6層と同じである)	
第8層：低感度緑感性乳剤層	
乳剤E	銀量 0.25g
乳剤F	銀量 0.30g
乳剤G	銀量 0.30g
ゼラチン	0.70g
カブラーC-4	0.05g
カブラーC-7	0.10g
カブラーC-8	0.05g
化合物Cpd-B	0.030g
化合物Cpd-D	0.020g
化合物Cpd-E	0.020g
化合物Cpd-F	0.040g
化合物Cpd-J	10mg
高沸点有機溶媒Oil-1	0.02g
高沸点有機溶媒Oil-2	0.20g
【0082】第9層：中感度緑感性乳剤層	
乳剤G	銀量 0.25g
乳剤H	銀量 0.10g
ゼラチン	0.50g
カブラーC-4	0.02g
カブラーC-7	0.10g
カブラーC-8	0.05g
化合物Cpd-B	0.030g
化合物Cpd-D	0.020g
化合物Cpd-E	0.020g
化合物Cpd-F	0.050g
高沸点有機溶媒Oil-2	0.010g
【0083】第10層：高感度緑感性乳剤層	
乳剤I	銀量 0.45g
ゼラチン	1.20g
カブラーC-4	0.30g
カブラーC-7	0.10g

カブラーC-8	0.10g
化合物Cpd-B	0.080g
化合物Cpd-E	0.020g
化合物Cpd-F	0.040g
化合物Cpd-K	5.0mg
高沸点有機溶媒Oil-1	0.020g
高沸点有機溶媒Oil-2	0.100g
【0084】第11層：イエローフィルター層（すべて 試料101の第9層と同じである）	
【0085】第12層：低感度青感性乳剤層	
乳剤J	銀量 0.30g
乳剤K	銀量 0.30g
ゼラチン	0.80g
カブラーC-5	0.20g
カブラーC-6	0.05g
カブラーC-10	0.30g
化合物Cpd-I	0.02g
【0086】第13層：中感度青感性乳剤層	
乳剤L	銀量 0.25g
乳剤M	銀量 0.25g
ゼラチン	0.90g
カブラーC-5	0.20g
カブラーC-6	0.05g
カブラーC-10	0.60g
【0087】第14層：高感度青感性乳剤層	
乳剤N	銀量 0.20g
乳剤O	銀量 0.15g
ゼラチン	1.20g
カブラーC-5	0.20g
カブラーC-6	0.10g
カブラーC-10	0.60g
高沸点有機溶媒Oil-2	0.15g
【0088】第15層：第1保護層（すべて 試料101の第12層と同じである）	
第16層：第2保護層（すべて試料101の 第13層と同じである）	
第17層：第3保護層（すべて試料101の 第14層と同じである）	
【0089】試料101に対して第4表に示したように それぞれの化合物を添加した以外は同様にして感光性ユ ニットが2層構成である試料102～106を作成し、 また試料201に対して第4表に示したように化合物を 添加して試料202～208を作成した。	
【0090】	
【表4】	

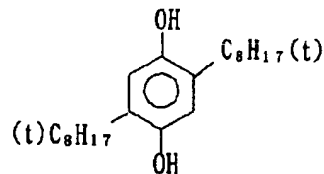
第4表 試料の構成

試料		第7層	第11層	感光性の構成
101	(比較例)	—	—	2層構成
102	"	Cpd-A 0.15g	Cpd-A 0.10g	"
103	"	SC-1 0.15g	SC-1 0.10g	"
104	"	Cpd-L 0.15g	Cpd-L 0.10g	"
105	"	(1) 0.15g	(1) 0.10g	"
106	"	(9) 0.15g	(9) 0.10g	"
201	"	—	—	2層構成
202	"	Cpd-A 0.15g	Cpd-A 0.10g	"
203	"	SC-1 0.15g	SC-1 0.10g	"
204	"	Cpd-L 0.15g	Cpd-L 0.10g	"
205	(本発明)	(1) 0.15g	(1) 0.10g	"
206	"	(9) 0.15g	(9) 0.10g	"
207	"	(1) 0.30g	(1) 0.20g	"
208	(比較例)	SC-1 0.40g	SC-1 0.30g	"

【0091】

【化27】

(SC-1)



【0092】(実施例-3) 実施例-2 試料201の第7層、第11層を複数の層に分割して以下に示す試料301を作成した。試料301に対して第5表に示すようにそれぞれの化合物を添加した以外は同様にして試料302~305を作成した。

試料301の構成

第1層：ハレーション防止層（すべて試料201の第1層と同じである）

第2層：中間層（すべて試料201の第2層と同じである）

第8層：中間層

表面及び内部をかぶらせた沃臭化銀乳剤（平均粒径0.06μm、変動係数16%、AgI含量 0.3モル%）

銀量	0.020g
黄色コロイド銀	銀量 0.010g
ゼラチン	1.00g
添加物P-1	0.05g
高沸点有機溶媒O i l - 3	0.10g

第9層：低感度緑感性乳剤層（すべて試料201の第8層と同じである）

第10層：中間度緑感性乳剤層（すべて試料201の第9層と同じである）

第11層：高感度緑感性乳剤層（すべて試料201の第10層と同じである）

第12層：中間層

ゼラチン 0.60g

\* 層と同じである)

第3層：中間層（すべて試料201の第3層と同じである）

20 層と同じである)

第4層：低感度赤感性乳剤層（すべて試料201の第4層と同じである）

第5層：中間度赤感性乳剤層（すべて試料201の第5層と同じである）

第6層：高感度赤感性乳剤層（すべて試料201の第6層と同じである）

第7層：中間層

ゼラチン 0.70g

添加物M-1 0.10g

30 化合物C p d - I 2.6mg

染料D-5 0.020g

染料D-6 0.010g

化合物C p d - J 5.0mg

高沸点有機溶媒O i l - 3 0.10g

銀量 0.020g

銀量 0.010g

1.00g

0.05g

0.10g

高沸点有機溶媒O i l - 1 0.05g

第13層：イエローフィルター層

黄色コロイド銀 銀量 0.010g

ゼラチン 1.10g

高沸点有機溶媒O i l - 1 0.10g

染料E-2の微結晶固体分散物 0.030g

染料E-3の微結晶固体分散物 0.020g

50 第14層：中間層

ゼラチン

0.05g

\*15層と同じである)

第15層:低感度青感性乳剤層(すべて試料201の第12層と同じである)

第19層:第2保護層

(すべて試料201の第

16層と同じである)

第16層:中間度青感性乳剤層(すべて試料201の第13層と同じである)

第20層:第3保護層

(すべて試料201の第

17層と同じである)

第17層:高感度青感性乳剤層(すべて試料201の第14層と同じである)

【0093】

【表5】

第18層:第1保護層(すべて試料201の第\*

第5表 試料の構成(中間層複数層構成)

試料		第7層	第8層	第12層	第13層
301	(比較例)	—	—	—	—
302	"	Cpd-A 0.10g	Cpd-A 0.10g	Cpd-A 0.07g	Cpd-A 0.07g
303	(本発明)	(1) 0.10g	(1) 0.10g	(1) 0.07g	(1) 0.07g
304	"	(1) 0.05g	(1) 0.15g	(1) 0.05g	(1) 0.09g
305	"	(1) 0.15g	(1) 0.05g	(1) 0.09g	(1) 0.05g

【0094】(粒状性の評価)このようにして得られた試料に階段露光を与えた後、下記の現像処理を施しマゼンタ画像のRMS粒状度を測定した。測定アパーチャーは48 $\mu$ m $\phi$ とし、測定値を1000倍した値を示した。この数値が小さいほど粒状性が良い。

(色再現性の評価)試料を135サイズパトローネ形態に加工しカメラに装填してマクベス社カラーチェッカーチャートのレッドをマゼンタ濃度が2.0となるような露光量で撮影し、下記の現像処理を施したのち得られた※

※画像の濃度を測定した。このときシアン濃度が低いほど混色が減少していて赤の彩度が高く色再現性が良い。

20 (シアン最大濃度の測定)試料を連続的に濃度が変化しているウェッジを介して色温度4800度の白色光で露光し、下記の現像処理を施しシアン濃度を測定した。濃度が高いほどコントラストが優れている。以上の結果をまとめて第7表に示す。

【0095】

【表6】

第6表 評価の結果

試料		マゼンタの粒状性濃度1.0でのRMS粒状度 $\times$ 1000倍	色濁り レッド画像中のシアン濃度	シアン画像の最大濃度 (ブルー露光)
101	(比較例)	12.5	0.44	3.50
102	"	12.0	0.41	3.48
103	"	12.0	0.39	3.48
104	"	12.5	0.38	3.42
105	"	12.5	0.37	3.46
106	"	13.0	0.38	3.44
201	"	11.5	0.50	3.52
202	"	11.0	0.47	3.50
203	"	11.0	0.45	3.48
204	"	10.5	0.43	3.42
205	(本発明)	10.0	0.38	3.47
206	"	10.0	0.40	3.46
207	"	9.5	0.34	3.30
208	(比較例)	10.5	0.40	3.48
301	"	11.5	0.50	3.52
302	"	11.0	0.46	3.49
303	(本発明)	9.5	0.36	3.49
304	"	10.0	0.34	3.50
305	"	9.5	0.34	3.48

【0096】感光性ユニットが2層構成である試料101～106ののでは比較試料102、103、104にお

いて赤画像中のシアン濃度は低く、本発明の化合物を含む試料105、106でも色濁りの改良効果は僅かである。そればかりか試料105、106ではマゼンタの粒状性が試料101~104より悪化しており好ましくない。感光性ユニットを3層構成とした試料201~206では、試料101~106に比べて粒状性が改良されているが、例えば試料202では102よりも混色による色濁りが増加し赤の色再現性が悪化している。これに対して本発明の化合物を含む試料205、206では粒状性が更に改良され、かつレッド画像中のシアン濃度が低く色濁りが少ない。また本発明の化合物の添加量を多くした試料207では混色は更に減少して色再現性改良効果がより大きくなっているが、反面シアン画像の最大濃度が低下するという問題が生じている。これに対し、中間層を複数に分割した試料303~305で\*

\*はそのような問題点が改良できており、悪影響無く好ましい粒状改良効果と色濁りの減少とが達成できている。比較試料302では試料202と比較して性能に変化が無いことと比べて本発明の化合物と中間層複数層構成とでこのような結果が得られることは予期できない驚くべき効果である。

【0097】また、上記の試料を用いてマクベスカラーチェッカーチャートのイエローを撮影したときのマゼンタ濃度を測定したところ、本発明の組み合わせでは混色が減少しておりイエローの彩度が高い結果が得られた。

【0098】本実施例では全て下記の現像処理を施した。処理に当たっては試料101の50%を白色光で完全に露光したものを補充量がタンク容量の3倍になるまで通した後に使用した。

処理工程	時間	温度	タンク容量	補充量
第一現像	6分	38°C	12リットル	2200ミリリットル/㎡
第二水洗	2分	38°C	4リットル	7500ミリリットル/㎡
反転	2分	38°C	4リットル	1100ミリリットル/㎡
発色現像	6分	38°C	12リットル	2200ミリリットル/㎡
前漂白	2分	38°C	4リットル	1100ミリリットル/㎡
漂 白	6分	38°C	12リットル	2200ミリリットル/㎡
定 着	4分	38°C	8リットル	1100ミリリットル/㎡
第二水洗	4分	38°C	8リットル	7500ミリリットル/㎡
最終リンス	1分	25 °C	2リットル	1100ミリリットル/㎡

【0099】各処理液の組成は以下の通りであった。

〔第一現像液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
ニトリロー-N, N, N-トリメチレンホスホン酸 ・5ナトリウム塩	1.5 g	1.5 g
ジエチレントリアミン五酢酸・5ナトリウム塩	2.0 g	2.0 g
亜硫酸ナトリウム	30 g	30 g
ハイドロキノン・モノスルホン酸カリウム	20 g	20 g
炭酸カリウム	15 g	20 g
重炭酸カリウム	12 g	15 g
1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル -3-ピラゾリドン	1.5 g	2.0 g
臭化カリウム	2.5 g	1.4 g
チオシアン酸カリウム	1.2 g	1.2 g
ヨウ化カリウム	2.0 mg	-
ジエチレングリコール	13 g	15 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	9.60	9.60
pHは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。		

【0100】

〔反転液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
ニトリロー-N, N, N-トリメチレンホスホン酸 ・5ナトリウム塩	3.0 g	タンク液 に同じ
塩化第一スズ・2水塩	1.0 g	
p-アミノフェノール	0.1 g	
水酸化ナトリウム	8 g	



61	62
氷酢酸	15ミリリットル
水を加えて	1000ミリリットル
pH	6.00
pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。	

【0101】

〔発色現像液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
ニトリローN, N, N-トリメチレンホスホン酸 ・5ナトリウム塩	2.0 g	2.0 g
亜硫酸ナトリウム	7.0 g	7.0 g
リン酸3ナトリウム・12水塩	36 g	36 g
臭化カリウム	1.0 g	—
ヨウ化カリウム	90 mg	—
水酸化ナトリウム	3.0 g	3.0 g
シトラジン酸	1.5 g	1.5 g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル) -3-メチル-4-アミノアニリン・3/2硫酸・ 1水塩	11 g	11 g
3, 6-ジチアオクタン-1, 8-ジオール	1.0 g	1.0 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	11.80	12.00
pHは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。		

【0102】

〔前漂白〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・2水塩	8.0 g	8.0 g
亜硫酸ナトリウム	6.0 g	8.0 g
1-チオグリセロール	0.4 g	0.4 g
ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム付加物	30 g	35 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	6.30	6.10
pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。		

【0103】

〔漂白液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・2水塩	2.0 g	4.0 g
エチレンジアミン4酢酸・Fe(III)・アンモニウム ・2水塩	120 g	240 g
臭化カリウム	100 g	200 g
硝酸アンモニウム	10 g	20 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	5.70	5.50
pHは硝酸又は水酸化ナトリウムで調整した。		

【0104】

〔定着液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
チオ硫酸アンモニウム	80 g	タンク液に同じ
亜硫酸ナトリウム	5.0 g	〃
重亜硫酸ナトリウム	5.0 g	〃
水を加えて	1000ミリリットル	〃
pH	6.60	
pHは酢酸又はアンモニア水で調整した。		

【0105】

〔安定液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
-------	--------	-------

63		64
1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン	0.02 g	0.03 g
ポリオキシエチレン-p-モノニルフェニルエーテル (平均重合度10)	0.3 g	0.3 g
ポリマレイン酸(平均分子量 2,000)	0.1 g	0.15 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	7.0	7.0

## 【0106】(実施例-4)

## 1) 支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作製した。市販のポリエチレン-2, 6-ナフタレートポリマー100重量部と紫外線吸収剤としてTinuvin P.326(チバ・ガイギーCiba-Geigy社製)2重量部とを常法により乾燥した後、300℃にて熔融後、T型ダイから押し出し140℃で3.0倍の縦延伸を行い、続いて130℃で3.0倍の横延伸を行い、さらに250℃で6秒間熱固定して厚さ90μmのPENフィルムを得た。さらに、その一部を直径20cmのステンレス巻き芯に巻き付けて、110℃、48時間の熱履歴を与えた。

## 2) 下塗層の塗設

\*

ゼラチン	3 g
蒸留水	25 ml
ソジウム α-スルホ-2-エチルヘキシルサクシネート	0.05 g
ホルムアルデヒド	0.02 g
サリチル酸	0.1 g
ジアセチルセルロース	0.5 g
p-クロロフェノール	0.5 g
レゾルシン	0.5 g
クレゾール	0.5 g
(CH <sub>2</sub> =CHSO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCO) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	0.2 g
トリメチロールプロパンのアジリジン3倍モル付加物	0.2 g
トリメチロールプロパントルエンジイソシアナートの3倍モル付加物	0.2 g
メタノール	15 ml
アセトン	85 ml
ホルムアルデヒド	0.01 g
酢酸	0.01 g
濃塩酸	0.01 g

## 【0107】3) バック層の塗設

下塗後の上記支持体の片方の面に、バック層として下記組成の帯電防止層、磁気記録層、および滑り層を塗設した。

## 3-1) 帯電防止層の塗設

## 3-1-1) 導電性微粒子分散液(酸化スズ-酸化アンチモン複合物分散液)の調製

塩化第二スズ水和物230重量部と三塩化アンチモン23重量部をエタノール3000重量部に溶解し、均一溶液を得た。この溶液に、1Nの水酸化ナトリウム水溶液を前記溶液のpHが3になるまで滴下し、コロイド状酸化第二スズと酸化アンチモンの共沈澱を得た。得られた共沈澱を50℃に24時間放置し、赤褐色のコロイド状

\* 上記支持体は、その両面にコロナ放電処理、UV放電処理、さらにグロー放電処理、および火焰処理をした後、それぞれの面に下記組成の下塗液を塗布して、下塗層を延伸時高温面側に設けた。コロナ放電処理はピラーPillar社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、30cm幅支持体を20m/分で処理する。このとき、電流・電圧の読み取り値より、被処理物は0.375kV・A・分/㎡の処理がなされた。処理時の放電周波数は、9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは、1.6mmであった。又UV放電処理は、75℃で加熱しながら放電処理した。さらにグロー放電処理は、円柱電極で3000Wで30秒間照射した。

沈澱を得た。

【0108】赤褐色コロイド状沈澱を遠心分離により分離した。過剰なイオンを除くため、沈澱に水を加え遠心分離によって水洗した。この操作を3回繰り返し、過剰イオンを除去した。過剰イオンを除去したコロイド状沈澱200重量部を水1500重量部に再分散し、650℃に加熱した焼成炉に噴霧し、青味がかった平均粒径0.005μmの酸化スズ-酸化アンチモン複合物の微粒子粉末を得た。この微粒子粉末の比抵抗は5Ω・cmであった。上記の微粒子粉末40重量部と水60重量部の混合液をpH7.0に調製し、攪拌機で粗分散の後、横型サンドミル(商品名ダイノミル; WILLYA. BA CHOFENAG製)で滞留時間が30分になるまで分

散して調製した。この時の二次凝集体の平均粒径は約0.04 $\mu\text{m}$ であった。

# 【0109】3-1-2) 導電性層の塗設

\*

3-1-1) で作製の導電性微粒子分散液

20重量部

ゼラチン

2重量部

水

27重量部

メタノール

60重量部

p-クロロフェノール

0.5重量部

レゾルシン

2重量部

ポリオキシエチレン ノニルフェニルエーテル

0.01重量部

得られた導電性膜の抵抗は、10<sup>8</sup>・ $\Omega$  (100V) であり、優れた帯電防止性能を有するものであった。

# 3-2) 磁気記録層の塗設

磁性体Co- 被着 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (長軸0.14 $\mu\text{m}$ 、単軸0.03 $\mu\text{m}$ の針状、比表面積41 $\text{m}^2/\text{g}$ 、飽和磁化89 $\text{em u/g}$ 、表面は酸化アルミと酸化珪素でそれぞれ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の2重量%で表面処理されている、保磁力9300 $\text{Oe}$ 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比は6/94) 1100 $\text{g}$ を水220 $\text{g}$ 及びポリ※

\* 下記の処方による導電性層を乾燥膜厚が0.2 $\mu\text{m}$ になるように塗布し、115 $^{\circ}\text{C}$ で60秒間乾燥した。

※ (重合度16) オキシエチレンプロピトリメトキシシランのシランカップリング剤を150 $\text{g}$ 添加して、オープンニーダーで3時間良く混練した。この粗分散した粘性のある液を70 $^{\circ}\text{C}$ で一昼夜乾燥し、水を除去した後、110 $^{\circ}\text{C}$ 、1時間加熱して表面処理をした磁気粒子を作製した。さらに以下の処方で、再びオープンニーダーにて混練した。

# 【0110】

上記表面処理済み磁気粒子

1000 $\text{g}$ 

ジアセチルセルロース

17 $\text{g}$ 

メチルエチルケトン

100 $\text{g}$ 

シクロヘキサノン

100 $\text{g}$ 

さらに、以下の処方でサンドミル (1/4 G) で200★ ★rpm、4時間微細分散した。

上記混練品

100 $\text{g}$ 

ジアセチルセルロース

60 $\text{g}$ 

メチルエチルケトン

300 $\text{g}$ 

シクロヘキサノン

300 $\text{g}$ 

さらにジアセチルセルロースと、硬化剤としてトリメチロールプロパントルエンジイソシアナートの3倍モル付加物をバインダーに対して20wt%添加した。得られた液の粘度が約80CPとなるように、等量のメチルエチルケトンとシクロヘキサノンで希釈した。又、塗布は、上記の導電性層の上にバーコーターで膜厚が1.2 $\mu\text{m}$ となるように行った。磁性体の量は62 $\text{mq}/\text{m}^2$ となるように塗布した。またマット剤としてシリカ粒子 (0.3 $\mu\text{m}$ ) と研磨剤の酸化アルミ (0.5 $\mu\text{m}$ ) をそれぞれ10 $\text{mq}/\text{m}^2$ となるように添加した。乾燥は115 $^{\circ}\text{C}$ 、6☆

☆分実施した (乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115 $^{\circ}\text{C}$ となっている)。X-ライトのステータスMでブルーフィルターを用いた時の、磁気記録層のD<sup>5</sup>の色濃度の増加分は約0.1であった。また、磁気記録層の飽和磁化モーメントは4.2 $\text{emu}/\text{m}^2$ 、保磁力9230 $\text{Oe}$ 、角形比は65%であった。

# 【0111】3-3) 滑り層の調製

下記処方液を化合物の固形分塗布量が下記のようになるように塗布し、110 $^{\circ}\text{C}$ で5分乾燥させて滑り層を得た。

ジアセチルセルロース

25 $\text{mq}/\text{m}^2$  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_5$  (化合物a)6 $\text{mq}/\text{m}^2$  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$  (化合物b)9 $\text{mq}/\text{m}^2$ 

なお、化合物a/化合物b (6:9) は、キシレンとプロピレングリコールモノメチルエーテル (容量比1:1) 溶媒中で105 $^{\circ}\text{C}$ に加熱、溶解し、この液を10倍量のプロピレングリコールモノメチルエーテル (25 $^{\circ}\text{C}$ ) に注加して微細分散液とした。さらに5倍量のアセトン中で希釈した後、高圧ホモジナイザー (200気圧) で再分散し、分散物 (平均粒径0.01 $\mu\text{m}$ ) にしてから添加して用いた。得られた滑り層の性能は、動摩擦係数0.06 (5mm $\phi$ のステンレス硬球、荷重100 $\text{g}$ 、スピード6 $\text{cm}/\text{minute}$ )、静摩擦係数0.07 (ク

リップ法) であり、優れた特性を有する。また後述する乳剤面との滑り特性も動摩擦係数0.12であった。

# 【0112】4) 感材層の塗設

次に、前記で得られたバック層の反対側に、実施例-3の試料301~305と同一の各層を重層塗布し、それぞれ試料401~405とした。

【0113】試料401~405を実施例-1と同様に露光・現像処理したところ、実施例-1同様、本発明の目的を満足する良好な結果が得られた。